

(3) JP-H01-305861A (Translation)

Kokai (Laid-open) Publication date: Dec. 11, 1989

Patent Application Number S63-136009

Filed June 1, 1988

Title of the Invention Ceramic Complex of BN Type

Applicant Koransha Co., Ltd.

Claim 2

Ceramic of a BN type according to claim 1,
wherein the starting material powder of the ceramic is an amorphous BN powder alone or BN powder which is amorphous partially, and
wherein a K value of the amorphous BN is 0 to 0.6.
The proviso is as follows.

$$K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

S(hkl) is a peak area of (hkl) corresponding to hexagonal BN of the X-ray diffraction pattern.

(page 2, right upper column, line 8 to left lower column, line 17)

The K value will be explained in detail.

The X-ray diffraction patterns of h-BN, that is, hexagonal BN are shown in Figs. 1-5.

Fig. 1 is a pattern of a typical crystalline BN.

Figs. 2-5 are patterns in which the crystallinity is broken and the amorphism progresses in order.

The degree of the amorphism progresses in a way of Fig. 2 → Fig. 3 → Fig. 4 → Fig. 5.

The K value is shown as the following expression.

$$K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

(Cu-K α lines, PW-1710 made by PHILIPS Co.)

S(102) is an area of the hatched lines (1) in the diffraction pattern.

S(100) is an area of the hatched lines (2).

S(101) is an area of the hatched lines (3).

The crystalline powder shows $K \geq 0.8$.

If the amorphism progresses, the K value becomes smaller and converges

to 0.

In the present invention, powder in which the degree of amorphism except the crystalline BN is $0 \leq K \leq 0.6$ alone may be used as the starting material of BN ingredient in the present invention, or the crystalline BN ($K \geq 0.8$) may be added to the amorphous BN suitably.

The percentage of the crystalline powder may be up to about 80% of BN in the starting material.

If the percentage exceeds 80%, the strength becomes lower because of bad sinterability.

The reason that the K value of the amorphous powder is limited to $0 \leq K \leq 0.6$ is that hot press is necessary to obtain the required mechanical strength because the sinterability becomes bad if the K value exceeds 0.6.

The amorphous BN powder includes a powder which changes to the amorphous powder in the sintering process in addition to the amorphous BN alone.

The powder including amorphous BN partially may be a mixture of the amorphous powder and the crystalline powder or the crystalline powder on which the amorphous powder is present partially.

These powders are obtained by the mechanochemical effect.

(page 2, right lower column, lines 14 and 16, and page 3, left upper column, a table)

<Example>

Example 1

Starting Material Powder

No.	BN ingredient %	Ingredient except BN %	K Value of BN Ingredient
1	Amorphous BN 20 Crystalline BN 80		0.4
2	Amorphous BN 50 Crystalline BN 50		0.2
3	Amorphous BN 100		0
4	Amorphous BN 35 Crystalline BN 35	AlN 30	0.2

5	Amorphous BN 75 Crystalline BN 20	SiC 5	0.1
6	Amorphous BN 75 Crystalline BN 5	Si ₃ N ₄ 20	0.01 or less
7	Crystalline BN 100	SiC 5	0.8 or more

(page 3, right lower column, lines 11-16)

4. Brief Explanation of Drawings

Figs. 1-5 show transition of the X-ray diffraction patterns up to crystalline hexagonal boron nitride.

Fig. 1 is a pattern of the crystalline BN, and Figs. 2-5 are patterns in which the amorphism progresses. The vertical axis is the diffraction intensity (cps), and the horizontal axis is the diffraction angle 2θ (degree).

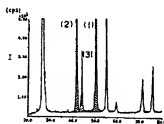


Fig. 1

$$\begin{aligned} S(102) &= 4384.9 \\ S(100) + S(101) &= 5356.6 \end{aligned}$$

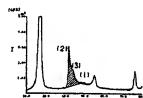


Fig. 4

$$\begin{aligned} S(102) &= 27.4 \\ S(100) + S(101) &= 5363.6 \end{aligned}$$

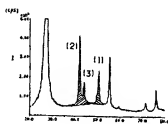


Fig. 2

$$\begin{aligned} S(102) &= 1175.6 \\ S(100) + S(101) &= 2883.6 \end{aligned}$$

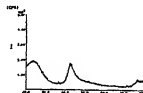


Fig. 5

$$\begin{aligned} S(102) &= 0 \\ S(100) + S(101) &= \end{aligned}$$

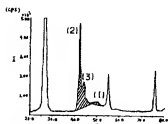


Fig. 3

$$\begin{aligned} S(102) &= 461.7 \\ S(100) + S(101) &= 5564.7 \end{aligned}$$

⑫ 公開特許公報(A) 平1-305861

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日

C 04 B 35/58

1 0 3

A-7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 BN系セラミックス複合体

⑯ 特 願 昭63-136009

⑰ 出 願 昭63(1988)6月1日

⑱ 発 明 者	中 島 真 澄	佐賀県西松浦郡有田町1664番地	株式会社香蘭社内
⑲ 発 明 者	錦 戸 浩 一	佐賀県西松浦郡有田町1664番地	株式会社香蘭社内
⑲ 発 明 者	栗 田 彦 彦	佐賀県杵島郡山内町大字宮野91-26	
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 香 蘭 社	佐賀県西松浦郡有田町1664番地	

明 細 書

1. 発明の名称 BN系セラミック複合体

2. 特許請求の範囲

① BN系セラミックと異種材料の複合体であって、該BN系セラミックが線膨脹係数に異方性のない常圧焼結セラミックであることを特徴とするBN系セラミック複合体。

② 請求項①に記載のBN系セラミックにおいて、該セラミックの原料粉末が、非晶質BN粉末単独あるいは一部が非晶質であるBN粉末であり、該非晶質のK値が0～0.6であることを特徴とするBN系セラミック複合体。

$$\text{ただし、} K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

S(hkl)は、X線回折パターンの方六晶BNに相当する(hkl)のピーク面積。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、BN系セラミックと他のセラミック材料あるいは、金属材料との複合体に係わるものである。

(従来の技術)

六方晶窒化ホウ素、つまりh-BNは耐熱性、電気絶縁性、耐腐性、耐薬品性等々の面で極めてユニークな特性を有する

セラミックであるが、極めて焼結の難しいセラミックである。このために、焼結に際してガラス成分を数%添加し、ホットプレスが併用される。

この結果、コスト的に極めて高価になる。

また、物性的にも、添加されたガラス成分のために耐熱性や、溶湯に対する耐溶損性等が損われる欠点がある。

また更に、焼結時、一軸方向に加圧されるために、粒子が配向し、得られた焼結体は加圧方向と、加圧軸に直角方向では、その線膨脹特性が極端に違ってくる。

加圧軸方向では、0.552%に対し、直角方向では0.063%になる。

実に10倍の違いが発生する。

一つの材料の中で方向によって膨脹特性が10倍も違うということは、工業材料としては不適当であり、時として、危険ですらある。

例えば異なったセラミックと複合して使用する場合、相手材との熱膨脹係数の差が問題になってくるが、BNセラミックの加工方向を誤ると、熱応力によって、セラミックが破壊される場合がある。

また、相手材との間に隙間が生じ、この部分に溶融金属が差しこみ、これが原因で冷却途中、セラミックが破壊される場合もある。

設計変更によって、これらの異方性が解消できる場合は良いが、これが全く許されない場合は、BNセラミックが使用できない場合も出てくる。

また、更にやっかいなことは、BNセラミックは目視によって、加圧軸方向を判別できないために、細心の注意を持って、加工する必要があることである。

BNセラミックのかかる問題は、BNセラミックを他の材料と組合せて使うということが一般的でなかったために、今日まで問題にされることもなく、また、その解決策も全く開示されていないことである。

〈発明が解決する問題点〉

本発明は、かかる状況に鑑みてなされたもので、その目的とする所は、BN系セラミックのかかる異方性を解決し、他の材料との複合体を提供せんとするものである。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明者は、BN系セラミックの異方性について鋭意研究を行った結果、BN系セラミックは、その出発原料として、非晶質BN、あるいは非晶質BNと結晶質BNの混合したもので、該非晶質粉末のK値が0～0.6のものを使用し、これを常圧焼結したものを用いて他の材料と複合させたとき、上記した異方性に基づく問題が解決されることを発出した。

本発明はBN成分の原料として、結晶質のものを除く非晶化の程度が、 $0 \leq K \leq 0.6$ の粉末を単独で用いることもでき、また、これに結晶質のもの（ $K \geq 0.8$ ）を適宜混合して用いても良い。

結晶質のものの混合できる割合は、概ね80%まで混合できる。

80%を越えると、焼結性が悪くなり強度が低下するので好しくない。

非晶質粉末のK値を0～0.6に限定するのは、K値が0.6を越えると、焼結性が悪くなり、必要な材料強度を得るためには、ホットプレスが必要になるためである。

尚、非晶質BN粉末とは、非晶質BN単独の他に焼成過程で非晶質BNに変化する粉末も含む。

又、非晶質を一部含む粉末とは、上述の様に非晶質粉末と結晶質粉末を単に混合してもよいし、あるいは結晶性BN粉末粒子の表面に、一部非晶質BNが存在していてもよい。

この様な粉末は、メカノケミカル効果によって得られる。

本発明のBN系セラミックには、50%未満の範囲で他のセラミック成分を添加することができる。

添加できる種類は、 Al_2N 、 Si_3N_4 、 TiN 、等の窒化物、 SiC 、 TiC 、等の炭化物から Al_2O_3 等の酸化物に至るまで幅広く添加できる。

$$\text{尚、 } K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

$S(hkl)$ は、X線回折パターンの六方晶BNに相当する (hkl) のピーク面積。

(PHILIPS社製PW-1710、Cu-K α 線)

本発明は、上記知見に基づいてなされたものである。

〈作 用〉

K値について詳しく述べる。

h-BN、つまり六方晶BNのX線回折パターンは、第1～5図に示した様になる。

第1図は典型的な結晶質のパターンである。

第2～5図は、結晶型がこれ、順次非晶質化して行ったときのパターンである。

第2図～第3図～第4図～第5図と非晶化の程度が進行したものである。

$$K \text{ 値は、次式 } K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

で表わされるが、

$S(102)$ は、回折パターンの斜線(1)の部分。

$S(100)$ は、斜線(2)の部分。

$S(101)$ は、斜線(3)の部分である。

結晶質のものは、 $K \geq 0.8$

非晶化が進むと、これが小さくなり0に収束する。

これらの成分が50%以上になると、BN本来の特性が稀薄になってくるので好しくない。

BN系セラミックと複合できる材料は、セラミック材料から金属材料まで幅広く選択できる。

複合の形態は、機械的、物理的な複合から、拡散を伴う複合まで適用できる。

機械的、物理的複合とは、主に次の様な形態を意味する。

嵌合、ネジ接合、鋳込み、埋込み、……等。

拡散を伴う接合とは、セラミック同士との接合や、金属の同一材を使った接合である。

鋳込み、埋込みとは、溶融金属、あるいはスラリー状のセラミックを注入して、埋め込み、固定する方法である。

〈実 施 例〉

実施例によって本発明を詳細に説明する。

実施例1.

原料粉末

下表に示す種類の原料粉末を用意した。

原 料 粉 末

NO.	B N 成 分 %	BN以外の成分%	BN成分のK値
1	非晶質BN 20		0.4
2	非晶質BN 50		0.2
3	非晶質BN 100		0
4	非晶質BN 35	AlN 30	0.2
5	非晶質BN 75	SiC 5	0.1
6	非晶質BN 75	Si3N4 20	0.01以下
7	結晶質BN 100	SiC 5	0.8 以上

上記の組成の原料粉末を、ラバープレスで100φ×200の柱状体を成形した後、N₂雰囲気中1800℃に2Hr保持して焼成した。

得られた焼結体の曲げ強度は、下記の通りであった。

焼 結 体 の 曲 げ 強 度

NO.	曲げ強度 kg/mm ²
1	3
2	4
3	6
4	7
5	9
6	1以下

第6図の場合、ホットプレスBNは、ネジ山が破壊されていたが、本発明のものはいずれも変化なかった。

第7図の場合も、第6図同様ネジ山が破壊された。

本発明のものには異常はなかった。

第8図は、ZrO₂の膨張によってホットプレス品に亀裂が発生していた。

一方、本発明品には亀裂は認められなかった。

第9図は、ホットプレス品の場合、パイプに亀裂が発生したが、本発明のものには、いずれも亀裂は認められなかった。

実施例2.

(溶湯浸漬テスト)

外径100φ、内径90φ、長さ50φのジルコニアパイプの中に、外径90φ、長さ100φに加工した実施例1のBN棒を差しこんだ。

尚、比較のために、加圧方向と軸方向が一致する様に加工されたホットプレス品も差しこんだ。

又、差しこむ際、間に隙間ができない様にジルコニアパイプ、およびBN棒の接合面に相当する部分に目地剤(アルミオセメント)を塗布して、差しこんだ。

次に、これを1450℃に溶解した普通鉄鉄の溶湯の中に浸漬し、約2分間保持した後、取り出し、徐冷した。

また比較のために、ホットプレスで焼結されたBNセラミックも用意した。

検査する相手材料として、コーディエライト、チタン酸アルミニウム、ジルコニア、ジルコン質レンガを選定し、第6～9図に示す形態に加工した。

第6、7図は、BN側は80φ×100φに加工し、ネジ加工したもの、相手材料、第6図は100φのコーディエライトパイプ、第7図は、Al₂O₃・TiO₂(チタン酸アルミニウム)パイプの内面にネジを加工し、螺接したものである。

第8図は、100φ×100φに加工したBNに80φ×深さ80の孔を開け、これに80φ×100φのZrO₂を差しこんだものである。

第9図は、BNを外径100φ内径80φ×100φの一方の端を閉じたパイプに加工し、これをジルコン(ZrO₂・SiO₂)レンガの孔(80φ×80φ)に差しこんだものである。

尚、イは第6～9図共、比較のために作ったホットプレスBNのプレス方向を示したものである。

また第6～9図共、二つの材料を接合した際に隙間ができない様に、予め目地剤を塗布した状態で両者を接合した。

接合後、これを1500℃に加熱した。

(溶湯の差しこみ状況)

ホットプレス品には溶湯の差しこみが認められ、ジルコニアパイプおよびBN棒の双方に亀裂が認められた。

一方、本発明品には、差しこみはほとんど認められず、また、亀裂も認められなかった。

〈発 明 の 効 果〉

(1) 相手材料との熱膨張係数の不適合による割れや、隙間の発生が起りにくくなる。

(2) 溶湯の差しこみが起りにくくなる。

(3) コスト的に安価である。

4. 図面の簡単な説明

第1～5図は、六方晶窒化ホウ素の結晶質から非晶質に至るまでのX線回折パターンの変化を示した図である。

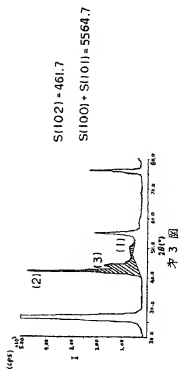
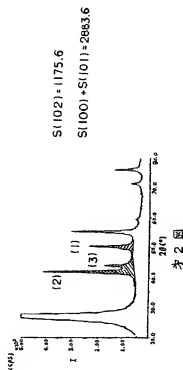
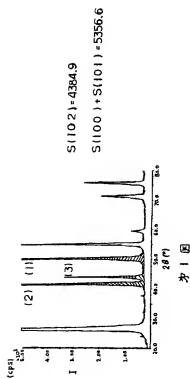
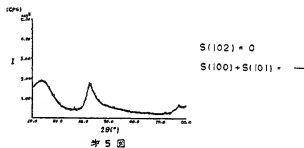
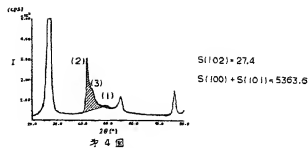
第1図は結晶質のパターン、第2～5図は非晶質化が進行したときのパターンである。縦軸は回折強度(cps)、横軸は回折角2θ(degree)である。

第6～7図は、相手材料とネジで接合した例の説明図。

第8図は、相手材をBN側に差しこんで接合した例の説明図、第9図はBNパイプを相手材に差しこんで接合した例の説明図である。

- 1..... B N 側
2..... 相手材側
イ..... ホットプレスBN材の加圧方向

特許出願人 株式会社 香 蘭 社



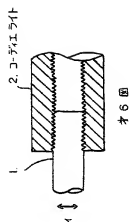


図 6

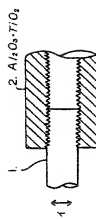


図 7

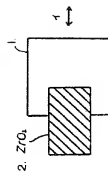


図 8

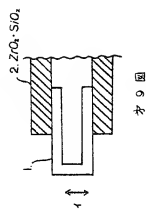


図 9